

---

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

**Accession Nbr :**

2004-509998 [49]

**Sec. Acc. CPI :**

C2004-188994

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N2004-403300

**Title :**

Manufacture of ortho-metallized iridium complex, useful as light emitting material for organic electroluminescent device, involves reacting halogenated iridium and organic ligand with copresence of alkali

**Derwent Classes :**

E12 L03 U11 X26

**Patent Assignee :**

(DOKU-) DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO

**Nbr of Patents :**

1

**Nbr of Countries :**

1

**Patent Number :**

 **JP2004168758 A** 20040617 DW2004-49 C07F-015/00 7p \*

AP: 2003JP-0366900 20031028

**Priority Details :**

2002JP-0321897 20021106

**IPC s :**

C07F-015/00 H05B-033/14

**Abstract :**

JP2004168758 A

NOVELTY - Halogenated iridium and an organic ligand are reacted with copresence of an alkali to form an ortho-metallized iridium complex.

USE - The ortho-metallized iridium complex useful as light emitting material for organic electroluminescent device.

ADVANTAGE - The high purity ortho-metallized iridium complex is manufactured with high yield in a short period of time. The generation of by-product is suppressed. Light emitting material having the iridium complex excels in luminous efficiency. (Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

CPI: E05-N L03-D01D L03-G05F

EPI: U11-A15B X26-J

**Update Basic :**

2004-49

**Update Basic (Monthly) :**

2004-08

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168758

(P2004-168758A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
**C07F 15/00**  
**H05B 33/14**  
**// C07M 7:00**

F I  
**C07F 15/00**  
**H05B 33/14**  
**C07M 7:00**

テーマコード (参考)  
**3K007**  
**4H050**

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-366900 (P2003-366900)  
 (22) 出願日 平成15年10月28日 (2003.10.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-321897 (P2002-321897)  
 (32) 優先日 平成14年11月6日 (2002.11.6)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 301021533  
 独立行政法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (72) 発明者 今野 英雄  
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
 人産業技術総合研究所つくばセンター内  
 (72) 発明者 佐々木 義之  
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
 人産業技術総合研究所つくばセンター内  
 Fターム(参考) 3K007 AB03 DB03  
 4H050 AA02 AB91 BA92 BA95 BB42  
 BE12 WB11 WB14 WB21

(54) 【発明の名称】 オルトメタル化イリジウム錯体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】短時間で収率良く、効率的に高純度なオルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法を提供する。

【解決手段】ハロゲン化イリジウム化合物と有機配位子とを、反応させてオルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法において、該反応を塩基性物質の存在下で行う。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ハロゲン化イリジウムと有機配位子を反応させて、オルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法において、該反応を塩基性物質の共存下で行うことを特徴とするオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

## 【請求項 2】

塩基性物質が、アルカリ金属を含む無機塩基、有機アミン及びアルカリ金属アルコキシドから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

## 【請求項 3】

該反応が、極性溶媒中、マイクロ波照射下で行なわれることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

## 【請求項 4】

有機配位子が、2-フェニルピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体、7、8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、1-フェニルピラゾール誘導体、2-フェニルイソキノリン誘導体、2-(2-ベンゾチオフェニル)ピリジン誘導体、2-ベンジルピリジン誘導体及び2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 何れかに記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機EL素子等に用いられる発光素子用材料として有用なオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

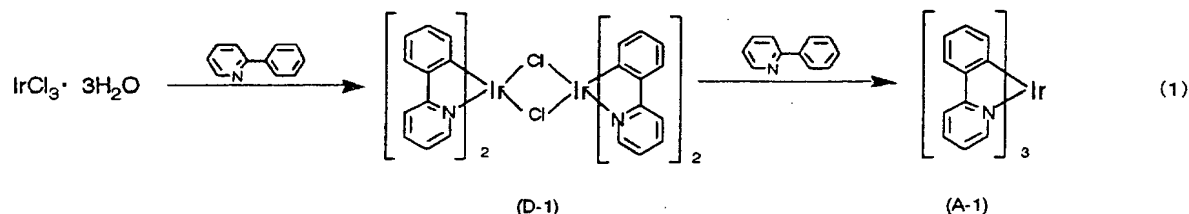
有機EL素子は次世代の携帯情報端末などのディスプレイ素子として注目されており、近年になって発光素子の材料開発が活発に進められるようになってきた。その中でも、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体に代表されるオルトメタル化イリジウム錯体は発光効率の観点から有望視されており、特に注目されている発光素子材料である。

## 【0003】

このオルトメタル化イリジウム錯体を、ハロゲン化イリジウムを原料に一段階で合成する方法としては、例えば、3塩化イリジウムと有機配位子を加熱還流下、24時間反応させる方法が知られている(非特許文献1)。

この一段階合成法は、下記反応式(1)と推定される多段階反応を一気に進めようとするものであるが、中間生成物である、ハロゲン配位子(ここでは塩素配位子)で架橋されたイリジウムダイマー(以下、架橋ダイマーともいう)の生成した段階で反応がほとんど進行しなくなるため、副生成物である架橋ダイマー(D-1)が多量に生成し、目的物であるオルトメタル化イリジウム錯体(A-1)の収率が極めて低い等の問題点があった。

## 【化1】



## 【0004】

このような副生成物の生成を抑制するために、脱ハロゲン化剤である銀塩の存在下で反

応させる方法も提案されているが（非特許文献2）、この場合、吸湿性の銀塩を使用するために操作性が悪く、またこの方法では、生成した塩化銀とオルトメタル化イリジウム錯体を分離・精製する工程が新たに必要になるなどの問題があった。

【0005】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 107巻, 1431頁, 1985年

【非特許文献2】Chem. Commun., 1494頁, 2001年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来技術の事情に鑑みなされたものであって、ハロゲン化イリジウムと有機配位子を反応させて、オルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法において、副生成物である架橋ダイマーの生成を抑制し、一段階では合成困難とされていたオルトメタル化イリジウム錯体を高収率、高純度かつ短時間に製造し得る方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記課題を鋭意検討した結果、ハロゲン化イリジウムと有機配位子とから一段階でオルトメタル化イリジウム錯体を製造する反応においては、反応系のpHが極めて重要な因子となり、塩基性物質を共存させると、意外にも反応が活性化され、反応時間が著しく短縮化されるだけでなく、副生成物である架橋ダイマーの生成を効果的に抑制できることを見だし、本発明を完成するに至った。

20

【0008】

すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) ハロゲン化イリジウムと有機配位子を反応させて、オルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法において、該反応を塩基性物質の共存下で行うことを特徴とするオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

(2) 塩基性物質が、アルカリ金属を含む無機塩基、有機アミン及びアルカリ金属アルコキシドから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする上記(1)に記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

(3) 該反応が、極性溶媒中、マイクロ波照射下で行なわれることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

30

(4) 有機配位子が、2-フェニルピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、1-フェニルピラゾール誘導体、2-フェニルイソキノリン誘導体、2-(2-ベンゾチオフェニル)ピリジン誘導体、2-ベンジルピリジン誘導体及び2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体から選ばれた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする上記(1)乃至(3)何れかに記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明方法によれば、副生成物である架橋ダイマーの生成を抑制し、一段階では合成困難とされていたオルトメタル化イリジウム錯体を高収率、高純度かつ短時間に製造することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法は、ハロゲン化イリジウム化合物と有機配位子を反応させて、オルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法に当たり、該反応を塩基性物質の共存下で行うことを特徴とする。

【0011】

本発明で用いる塩基性物質としては、アルカリ金属を含む無機塩基、脂肪族アミンや芳香族アミンなどの有機アミン、アルカリ金属アルコキシドなどが挙げられ、これらは単独

50

もしくは2種以上の混合物として使用することもできる。

#### 【0012】

このような塩基性化合物としては、たとえば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリスプロピルアミン、トリスブチルアミン、フロンスポンジ、ジアザビスクロウンデセン、ピリジン、2-フェニルピリジン、ナトリウムメトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等が挙げられる。塩基性化合物の使用量は、有機配位子と塩基性化合物の組み合わせにより特に制限はない。

#### 【0013】

本発明において、反応系に塩基性物質を存在させると、副生成物である架橋ダイマーの生成が抑制され、目的生成物であるオルトメタル化イリジウム錯体が高収率、高純度かつ短時間で得られる理由は、添加した塩基性物質が、オルトメタル化反応が進行するのに伴い反応系中に放出されるプロトンをつらつかせもしくは中和することで、反応溶液のpHを調整しオルトメタル化反応における有機配位子からの脱プロトン過程を促進しているためと推定している。

該反応において、塩基性物質を新たに添加せずに行うと、後記する比較例にみるように架橋ダイマーが多量に副生し、所望とするオルトメタル化イリジウム錯体の収率が著しく低下する。一方で、同条件下の該反応を塩基性物質の共存下で行った場合、副生ダイマーの生成量が効果的に抑制され、オルトメタル化イリジウム錯体が主生成物になることは、従来全く知られていない事柄であり、本発明者らの、数多くの密な実験の積み重ねによって初めて見いだされた新規な知見である。

#### 【0014】

原料ハロゲン化イリジウムとしては、3ハロゲン化イリジウム、4ハロゲン化イリジウム、6ハロゲン化イリジウムが好ましく使用される。このような化合物としては、例えば、 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{IrCl}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ 、 $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{IrBr}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{IrBr}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{IrBr}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{IrI}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrI}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{IrI}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{IrI}_6$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{IrBr}_3$ 、 $\text{IrI}_3$ 、 $\text{IrCl}_4$ 、 $\text{IrBr}_4$ 、 $\text{IrI}_4$ 、 $\text{H}_3\text{IrCl}_6$ 、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ 、などが挙げられる。これらのハロゲン化イリジウムには結晶水もしくは結晶溶媒がついていても良く、該反応には水和物が好ましく用いられる。また、イリジウムの価数は、特に問わないが、3価と4価が好ましく、より望ましくは3価である。

#### 【0015】

本発明で用いる有機配位子としては、この種の反応原料として使用されるものであれば特に制限はないが、イリジウム-窒素結合およびイリジウム-炭素結合からなる結合を少なくとも2つ形成し得る多座配位子を用いることが好ましい。

#### 【0016】

このような配位子の例としては、例えば、2-フェニルピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体、7、8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、1-フェニルピラゾール誘導体、2-フェニルイソキノリン誘導体、2-(2-ベンゾチオフェニル)ピリジン誘導体、2-ベンジルピリジン誘導体及び2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体の他、国際公開第01/041512号、国際公開第02/15645号、特許公開2001-247859号に記載の有機配位子等を挙げることができる。

#### 【0017】

有機配位子の使用量は、有機配位子とハロゲン化イリジウムおよび塩基性物質の組み合わせにもよるが、副生成物であるハロゲン配位子で架橋したイリジウムダイマーの生成を抑制するために、ハロゲン化イリジウムに対し、化学量論的に3当量以上、好ましくは5当量以上、より好ましくは10当量以上とするのがよい。

#### 【0018】

また、本発明においては、加熱手段は特に制約されないが、反応を円滑に進めるために、マイクロ波を照射することが好ましい。この照射時間は30秒～60分が望ましく、より好ましくは1～15分である。マイクロ波の波長に特に制限はないが、2000～3000MHz、好ましくは2400～2500MHzである。マイクロ波発振装置としては、市販されている従来公知の発振装置が全て適用できる。また、加熱手段として、オイルバス、マントルヒーター等を用いても良い。その場合の反応時間は、30分～24時間が望ましく、より好ましくは1～10時間である。窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下で反応を行うのも好ましい。

#### 【0019】

本発明においては、該反応を更に円滑に進めるために、反応溶媒として、極性溶媒を用いることが望ましい。このような溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、N,N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられるが、高沸点のエチレングリコール、グリセリン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、もしくは、それらを含む混合溶媒を用いることが望ましい。最も好ましく用いられるのは、エチレングリコール、グリセリンである。

#### 【0020】

本発明の反応温度、反応圧力、反応時間は、使用する原料、マイクロ波の波長、溶媒などによって異なるが、通常、反応温度は20～300℃、好ましくは100～250℃、さらに好ましくは150～250℃、反応圧力は1～30atm、好ましくは1～5atmである。

#### 【0021】

該反応においては、反応後の溶液を濃縮することにより、オルトメタル化イリジウム錯体の収率を上げることができ、また、大過剰に使用した有機配位子については、蒸留、分留、抽出、ろ過、洗浄、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の操作を単独あるいは組み合わせることによって、反応系から容易に分離回収し再利用することができる。

#### 【0022】

本発明によって得られたオルトメタル化イリジウム錯体については、通常の後処理に従って処理した後、必要があれば精製してあるいは精製せずに高純度品とすることができ、後処理の方法としては、例えば、抽出、冷却、水または有機溶媒を添加することによる晶析、反応混合物からの溶媒を留去する操作等を単独あるいは組み合わせで行うことができる。精製の方法としては再結晶、蒸留、昇華あるいはカラムクロマトグラフィー等を単独あるいは組み合わせで行うことができる。

#### 【0023】

本発明により製造されるオルトメタル化イリジウム錯体については、フェイシャル型とメリジナル型の異性体が存在するが、どちらの構造でも構わず、またそれらの混合体でも構わない。より好ましいのは、フェイシャル型のオルトメタル化イリジウム錯体である。

#### 【0024】

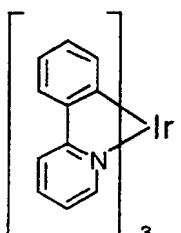
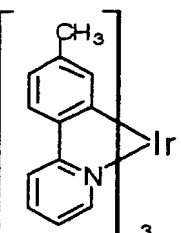
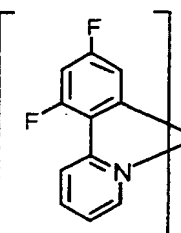
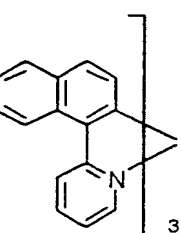
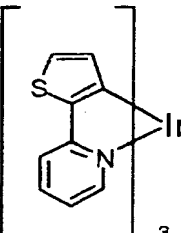
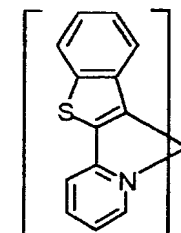
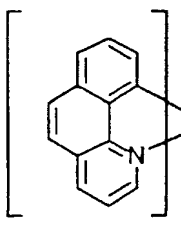
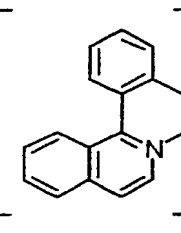
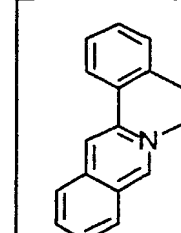
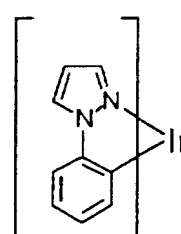
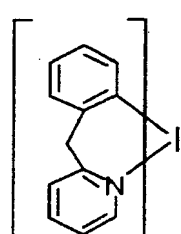
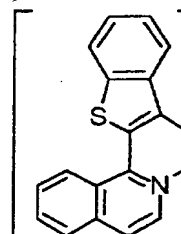
本発明により製造されたオルトメタル化イリジウム錯体については、架橋ダイマーの含有率が極めて低く（または検出限界以下であり）、該イリジウム錯体を発光素子の発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層に含有されることにより、従来よりも発光効率や耐久性で優れた発光素子を得ることができる。

#### 【0025】

以下に、本発明によって製造されるオルトメタル化イリジウム錯体の代表例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0026】

【表 1】

<p>(A-1)</p> 	<p>(A-2)</p> 	<p>(A-3)</p> 	10
<p>(A-4)</p> 	<p>(A-5)</p> 	<p>(A-6)</p> 	20
<p>(A-7)</p> 	<p>(A-8)</p> 	<p>(A-9)</p> 	30
<p>(A-10)</p> 	<p>(A-11)</p> 	<p>(A-12)</p> 	40

## 【実施例】

【0027】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0028】

実施例 1



$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を100m $\phi$ 、2-フェニルピリジン $\phi$ を440m $\phi$ 、炭酸ナトリウムを50m $\phi$ 、エチレングリコール15mlをナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置（HITACHI製、MR-250）に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン（登録商標）管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波（2450MHz）を3分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、沈殿してきた黄色結晶をろ別し、水、ペンタンで洗浄した後、減圧乾燥した。プロトンNMR（500MHz）による分析の結果、得られた黄色結晶はオルトメタル化イリジウム錯体（A-1）であり、代表的な副生成物である架橋ダイマー（D-1）はほとんど検出されなかった。オルトメタル化イリジウム錯体（A-1）の単離収率は60%であった。

10

## 【0029】

## 実施例2

実施例1において、塩基性物質である炭酸ナトリウムをトリエタノールアミンに代え、合成実験を行った。プロトンNMR（500MHz）による分析の結果、得られた黄色結晶はオルトメタル化イリジウム錯体（A-1）であり、代表的な副生成物である架橋ダイマー（D-1）はほとんど検出されなかった。

## 【0030】

## 比較例1

実施例1において、炭酸ナトリウムを添加しない以外は実施例1と同様にして実験を行った。その結果、オルトメタル化イリジウム錯体（A-1）はほとんど生成せず、架橋ダイマー（D-1）がほぼ定量的に生成していることが確認された。

20

THIS PAGE BLANK (USPTO)